

ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE

Patent Number: JP11236540
Publication date: 1999-08-31
Inventor(s): KONO TAKAYUKI; KAWADA MASAKAZU
Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Requested Patent: JP11236540
Application Number: JP19980040292 19980223
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J9/02; C09J161/14; H01B1/20
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-curable anisotropic conductive adhesive which enables electrical connection between microcircuits, such as between LCD(a liq. crystal display) and TCP(a tape carrier package) or between TCP and PCB (a printed circuit board), to be done in a short time even at a low temp. and is excellent in adhesive properties, connection reliability, storage stability, and repairability.

SOLUTION: In an anisotropic conductive adhesive prepd. by dispersing conductive particles in a resin compsn. contg. a free-radically curable resin, an org. peroxide, a thermoplastic elastomer, and a maleimide, the free-radically curable resin is one comprising a (meth)acryloylated novolak resin and 2- hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236540

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	P I
C 0 9 J 9/02		C 0 9 J 9/02
161/14		161/14
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20
// C 0 8 F 290/14		C 0 8 F 290/14
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02
		D
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-40292	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月23日	(72) 発明者	河野 良之 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	川田 政和 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 異方導電性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 LCDとTCPとの接続や、TCPとPCBとの接続などの微細回路同士の電気的接続において、特に低温短時間での接続も可能で、かつ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性にも優れた加熱硬化型異方導電性接着剤を提供する。

【解決手段】 ラジカル硬化性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドを含む樹脂組成物中に導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤において、該ラジカル重合性樹脂が、フェノール性水酸基を有する(メタ)アクリロイル化ノボラック樹脂と2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートを含むことを特徴とする異方導電性接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドを含む樹脂組成物中に導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤に於いて、該ラジカル重合性樹脂が、フェノール性水酸基を有する（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂及び２-ヒドロキシ-３-フェノキシプロピルアクリレートを含むことを特徴とする異方導電性接着剤。

【請求項２】 ラジカル重合性樹脂中に於ける２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートの割合が５重量パーセントから５０重量パーセントの範囲内にあることを特徴とする請求項１記載の異方導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、LCD（液晶ディスプレイ）とTCP（テープキャリアパッケージ）との接続や、TCPとPCB（プリント回路基板）との接続などの微細な回路同士の電気的接続に使用される異方導電性接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LCDとTCP、あるいはTCPとPCBの接続など、各種微細回路接続の必要性が飛躍的に増大してきており、その接続方法として接着性樹脂中に導電性粒子を分散させた異方導電性接着剤が使用されてきている。この方法は、接続したい部材間に異方導電性接着剤を挟み加熱加圧することにより、面方向の隣接端子間では電気的絶縁性を保ち、上下の端子間では電気的に導通させるものである。

【0003】このような用途に異方導電性接着剤が多用されてきたのは、被着体の耐熱性がないことや微細な回路では隣接端子間で電気的にショートしてしまうなど半田付けなどの従来の接続方法が適用できないことが理由である。特に最近ではLCDモジュールの大画面化、高精細化、狭額縁化が急速に進み、これに伴って、接続ピッチの微細化や接続の細幅化も急速に進んできた。

【0004】このため、たとえば、LCDとTCP接続においては、接続時の加熱によるTCPの伸びのために接続パターンずれが生じたり、接続部が細幅のため接続時の温度でLCD内部の部材が熱的影響を受けるなどの問題が生じてきた。また、TCPとPCBの接続においては、PCBが長尺化してきたため接続時の加熱によりPCBとLCDが反り、TCPの配線が断線するという問題も生じてきた。これらの問題を解決するため、十分

硬化反応性から、保存性安定性と密着させるため150~200℃の温度で硬化することが必要とされ、たとえばでは実用的な接続時間で樹脂を硬化させた。あった。

【0006】更に、保存安定性について、F₂アミン錯体、ジシアンジアミド、D、イミダゾール化合物等の潜在性を用いたもの等が提案されているが、るものは硬化に長時間または高温を要し、時間で硬化できるものは逆に保存安定性問題がありいずれも一長一短があった。

【0007】前記問題点に加えて、熱導電性接着剤を用いた微細な回路同士の接続において、一度接続したものを位置ずれなく接続部材を破損または損傷せずに剥離（はく）したいという要求が多くなり、しびとの熱硬化タイプの異方導電性接着剤の、高信頼性といった長所がある反面という一見矛盾する要求に対しては、現状では満足するものは得られていない。

【0008】低温接続を可能とする身
ては、カチオン重合性物質とスル
した接着性樹脂中に導電性粒子を分散
平7-9(237号公報)や、エポキシ
(ジアルキルアミノ)ピリジン誘導体
散させたもの(特開平4-1898)
されているが、接着剤樹脂の保存性
腐食等の問題があり実用には至って

【0009】これらの問題を解決し、
 寸安定性との両立及び、接続信頼性を
 を可能とする異方導電性接着剤とし
 樹脂、有機過氧化物、熱可塑性エラ
 イミド樹脂からなる接着剤成分に導
 た熱硬化型異方導電性接着剤が提案
 方導電性接着剤に於いてラジカル重
 鎖性、接着力、作業性など接着剤の
 る主成分であり、ラジカル硬化性樹
 れに加えられるラジカル重合性モノ
 かしながら、前記樹脂系による異方
 な特性を示すような熱硬化性樹脂と
 マーの組み合わせは、現状では最適
 いない。

3

このような問題に鑑みて種々の検討の結果なされたものであり、その目的とするところは、LCDとTCPとの接続や、TCPとPCBとの接続などの微細回路同士の電気的接続において、特に低温短時間で接続も可能で、かつ、接着性、接続信頼性、保存安定性、リペア性にも優れる加熱硬化型異方導電性接着剤を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、低温速硬化性と保存安定性との両立が可能な、ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、及びマレイミドを配合した接着剤中に導電性粒子を分散させた熱硬化型異方導電性接着剤について、該異方導電性接着剤の諸特性とラジカル重合性樹脂の組成との関係について検討を重ねた結果、ラジカル重合性樹脂としてフェノール性水酸基を有する（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂及び、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートとを合わせて用いることにより、種々の環境下*

(3)

符関平 1

4

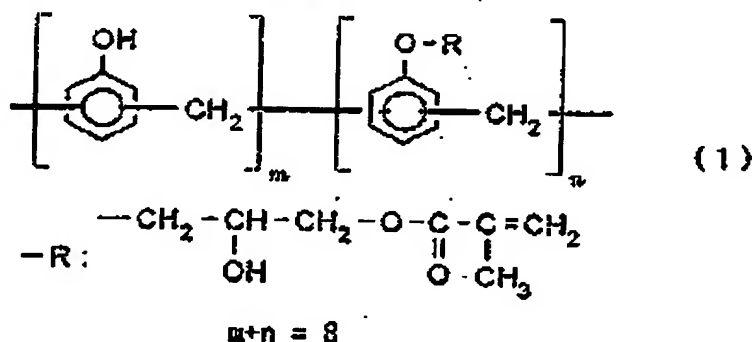
*で種々の被着体に対し高い接着力及び熱硬化型異方導電性接着剤の得られし。本発明に至ったものである。

【0013】即ち、本発明はフェノール（メタ）アクリロイル化ノボラックシ-3-フェノキシプロピルアクリル化物、熱可塑性エラストマー及びマトリクス組成物中に導電性粒子を分散させたものである。

19 【0014】本発明で用いられるラジカル重合性樹脂としては、硬化性樹脂として(1)式に示すフェノール性水酸基を有する(メタ)アクリル系ラック樹脂を用い、ラジカル重合性樹脂にヒドロキシ-3-フェノキシプロピルエーテルを併せて用いる。

【0015】

【化 1】



【0016】更に、必要に応じてビニルエステル樹脂等のアクリレート類、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を加えてもよい。同様に、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどのアクリレート類や、スチレン等各種モノマー、その他一般的な反応性希釈剤を添加してもよい。保存性を確保するために、予めキノン類、多価フェノール類、フェノール類等の重合禁止剤を添加することも可能である（例えば、特開平4-146951号公報など）。

【0017】本発明で用いられる（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂におけるフェノール性水酸基と（メタ）アクリロイル基との割合は特に限定するものではない。

30 なる。また逆に、フェノール性水酸類は、
いと硬化性が不足するため好ましくない。

【0018】本発明で用いられるラジカル重合性樹脂組成物に於ける2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピレート（以下、2-HP）の割合は、5重量パーセントの範囲にあることが望ましい。5重量パーセント以内であると、異方導電性ペーストの流動性の不足や硬化収縮による接着力が得られない。また50重量パーセントを超えると、架橋密度低下により十分な接着力が得られない。

40 【0019】本発明で用いられる有機材料は、特に限定されるものではなく、例えば、テトラメチルブチルパーオキシ-2-エニール、モノブチルパーオキシ-2-エニール、

BEST AVAILABLE COPY

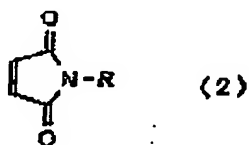
性をコントロールするために二種以上の有機過酸化化物を混合して用いることができる。また、保存性を改良するために各種重合禁止剤を予め添加しておくことも可能である。さらに樹脂への溶解作業を容易にするため溶剤等に希釈して用いることもできる。本発明で用いられる有機過酸化化物の種類や配合量は、各過酸化化物を配合した場合の、接着剤の硬化性と保存性との兼ね合いで決定されることは当然である。

【0021】本発明で用いられる熱可塑性エラストマーとしては特に制限はないが、例えばポリエステル樹脂類、ポリウレタン樹脂類、ポリイミド樹脂、ポリブタジエン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブチルゴム、クロロブレンゴム、ポリアミド樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂、ナイロン、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ポリメチルメタクリレート樹脂などを用いることができる。その中で異方導電性接着剤とした際の接着性、残焼信頼性などの特性を考えると、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド樹脂、ナイロン、ポリビニルブチラール樹脂、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体等をより好適に用いることができる。

【0022】本発明に用いられるマレイミドとしては、ラジカル重合性樹脂と熱可塑性エラストマーとを相溶させる作用を有するものであれば特に制限はないが、一般的に（２）、（３）式に例示される化学構造を有するものを用いる。

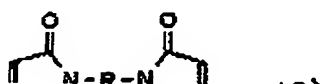
【00231】

【化2】



【0024】

【化3】



熱可塑性エラストマーの相溶性の向上、
媒溶解性など異方導電性接着剤の作製
上等の目的で、アミン化合物、(メタ)
シアネート化合物等で変性されたマ
ともできる。また変性されたマレイ
っては、その変性に用いられた化合物
除去したものであっても構わない。

【0026】本発明に用いられる導電性を有するものであれば特に制限するものではない。ケル、鉄、銅、アルミニウム、錫、鉛、ト、銀、金など各種金属やそれらの化合物、カーボン、グラファイト、ガラスプラスチック粒子の表面に導電物を塗布して適用できる。これらの導電性粒子の形状は、接続したい回路の端子間隔や端子厚みや材質等によって適切なものを選択する。

【0027】更に、本発明の異方導電糊は必要に応じてカップリング剤を適量添加する。カップリング剤を添加する目的は、異方性導電糊と被接合材との界面の接着性を改質し、接着強度や耐熱性を向上し接続信頼性を向上するものである。カップリング剤としては、特にシラン系カップリング剤を使用することができ、例えば、エポキシカプトシラン系、アクリルシラン系、（3，4-エポキシシクロヘキシル）ジシラン、γ-グリシドキシプロピルメタクリレート、γ-メルカプトプロピルトリメチルオキシシラン、γ-ブトキシプロピルトリメチルオキシシラン等を用いることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例及び図面を参照して説明する。

〔実施例 1〕

〔異方導電性接着剤フィルムの作製〕
チルエチルケトン中に、(1)式のフェノール性水酸基とメタアクリロイル基を有するフェノール性水酸基を有するポリノボラック樹脂を80重量部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(2万5千であり軟化点が摂氏120度)を20重量部、ポリエステルを100重量部、1,4-ビス(4-オキシ-2,2-ジメチルプロパニル)エタンを20重量部、ビス(4-マレイミドフェニル)エタンを20重量部の割合で混合し、

(5)

特開平 1

8

イミド=25/75 μ mに0.5 μ mの銅メッキを施したTCP(ピッチ0.3mm、端子数60本)と0.8mm厚4層板(FR-4)内層・外層銅箔18 μ mフラッシュ金メッキPCB(ピッチ0.30mm、端子数60本)を用い、圧着条件は、130℃、30kg/cm²、15秒の条件で圧着し、評価サンプルを得た。

【0030】【評価】

接着力測定：130℃で接着した評価サンプルを用い

て、90度剥離試験による評価を行った。接続信頼性：

評価サンプル作製直後及び、温度85℃、湿度85%*10

表 1

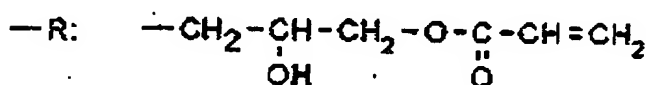
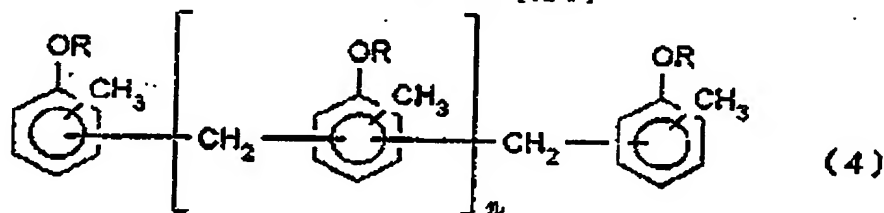
配合物分類	記号	物質
ラジカル重合性樹脂	A	メタクリロイル化フェノールノボラック樹脂 (3対7) *1
	B	メタクリロイル化フェノールノボラック樹脂 (6対4) *1
	C	クレゾールノボラック型ビニルエステル樹脂 (n=3) *2
	D	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート
	E	トリメチロールプロパントリアクリレート
熱可塑性エラストマー	A	飽和共重合ポリエステル 分子量 25,000 軟化点 120℃
	B	アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体
有機過酸化剤	A	1,1-ジメチルプロピルパーオキシ-2,2-ジメチルプロパネート
	B	1,1,3,3-テトラメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサネート
マレイミド	A	ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル
	B	ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン
導電性粒子		Ni/Au メッキ ポリスチレン粒子 平均粒径5 μ m
溶媒		メチルエチルケトン

*1 比は、樹脂中のフェノール性水酸基とメタクリロイル基とのモル比を表す。

*2 式(4)に於けるnの値を表す。

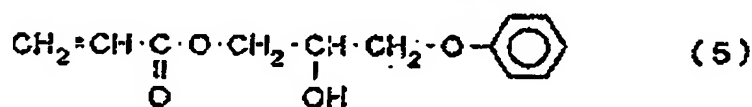
【0032】

※ ※ 【化4】



【0033】

★ ★ 【化5】



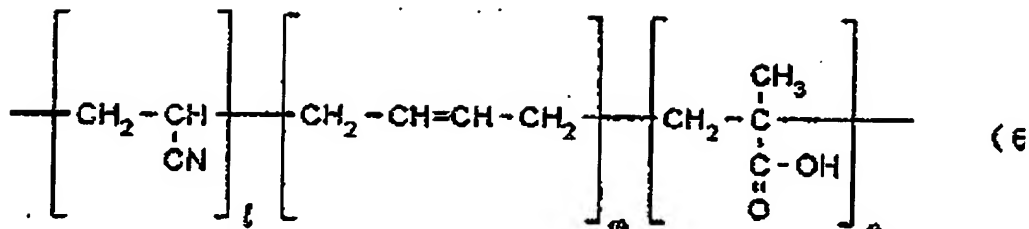
BEST AVAILABLE COPY

9

(6)

特開平 1

10



カルボキシル基量 : 4.0 mol%
アクリロニトリル量 : 27 wt%
分子量 : 約 100,000

【0035】

* * 【表2】

表 2

配合成分	配合量 (質量部)	配合割合	実施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
ラジカル重合性樹脂	A	80			80		70	70	120	70	80
	B			80		90					
	C										
	D	20	20	40	10	30	20				100
	E						10			30	
熱可塑性エラストマー	A	100	100	80	120		100	80			100
	B					80				80	
有機過酸化物	A	5	5		5	5	5	5		5	5
	B			5					5		
マレイミド	A	100	100	100		120	100	100	120	100	100
	B				90						
導電性粒子		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
増粘剤		700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
接着強度 [g/cm] 130℃		1700	1250	1490	1150	1390	800	660	450	600	
接続信頼性 [Ω] 初期値		1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.2	1.3	1.3	2.4	
接続信頼性 [Ω] 処理後		1.6	1.7	1.3	1.7	1.3	1.6	3.3	2.0	0PEI	
保存安定性 [Ω]		1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	2.1	1.3	2.9	

【0036】（実施例2～6及び比較例1～4）表2に示される配合量にて実施例1と同様の操作を行い、それぞれ異方導電性接着剤フィルムを得た。得られた異方導電性接着剤フィルムを実施例1と同様に評価した結果を表2に示した。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、ラジカル重合性樹脂、有機過酸化物、熱可塑性エラストマー、マレイミドとを配合した樹脂組成成分中に、導電性粒子を分散させることにより得られる異方導電性接着剤を用いて加熱硬化接続する際、該接着剤中に含まれるマレイミドによってラジ

カル重合性樹脂と熱可塑性エラストマー、またマレイミド自身も硬化する状態にて硬化し、なおかつ、該ラジカルフェノール性水酸基を有する（メタ）ポラック樹脂と2-ヒドロキシ-3-アルアクリレートを用いることにより、重合性樹脂に含まれる水酸基に基づかれるため、極めて低温かつ短時間で、接着性、接続信頼性、保存安定性、異方導電性接着剤が得られる。

BEST AVAILABLE COPY